

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-330154

(P2005-330154A)

(43) 公開日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 3/095</b>	C03C 3/095	4 G062
<b>C03B 11/00</b>	C03B 11/00	B
<b>C03C 3/097</b>	C03C 3/097	
<b>G02B 1/02</b>	G02B 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-150187 (P2004-150187)	(71) 出願人	000113263
(22) 出願日	平成16年5月20日 (2004.5.20)		H O Y A 株式会社
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号
		(74) 代理人	100080850
			弁理士 中村 静男
		(72) 発明者	白石 幸一郎
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
			Y A 株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光学ガラス、精密プレス成形用プリフォームのガラス母材とその製造方法、精密プレス成形用プリフォーム、光学素子ならびにそれぞれの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】屈折率 ( $n_d$ ) が 1.72 以上、アッペ数 ( $v_d$ ) が 45 以下であり、良好な溶解性を有し、かつ比較的低い温度で精密プレス成形が可能な光学ガラスを提供する。

## 【解決手段】

屈折率 ( $n_d$ ) が 1.72 以上、アッペ数 ( $v_d$ ) が 45 以下である光学ガラスにおいて、重量%表示で、 $B_2O_3$  16~27%、 $SiO_2$  0%超かつ7.5%以下、 $La_2O_3$  10~45%、 $ZnO$  10%超かつ35%以下、 $WO_3$  4~28% (ただし、 $ZnO$  含有量に対する  $WO_3$  含有量の割合  $WO_3/ZnO$  が 0.37 超)、 $Li_2O$  0%超かつ5%以下、 $TiO_2$  0~6%、 $Nb_2O_5$  0~8.5%、 $Ta_2O_5$  0~10%、 $ZrO_2$  0~6%、を含み、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 560℃ 以下であることを特徴とする光学ガラスである。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

屈折率 ( $n_d$ ) が 1.72 以上、アッベ数 ( $v_d$ ) が 45 以下である光学ガラスにおいて、

重量%表示で、

$B_2O_3$  16 ~ 27 %、  
 $SiO_2$  0 % 超かつ 7.5 % 以下、  
 $La_2O_3$  10 ~ 45 %、  
 $ZnO$  10 % 超かつ 35 % 以下、  
 $WO_3$  4 ~ 28 %

10

(ただし、 $ZnO$  含有量に対する  $WO_3$  含有量の割合  $WO_3 / ZnO$  が 0.37 超)、

$Li_2O$  0 % 超かつ 5 % 以下、  
 $TiO_2$  0 ~ 6 %、  
 $Nb_2O_5$  0 ~ 8.5 %、  
 $Ta_2O_5$  0 ~ 10 %、  
 $ZrO_2$  0 ~ 6 %、

を含み、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 560 °C 以下であることを特徴とする光学ガラス。

## 【請求項2】

精密プレス成形用のガラス素材に供することを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス

20

## 【請求項3】

精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材において、

請求項1または2に記載の光学ガラスからなることを特徴とするガラス母材。

## 【請求項4】

精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材の製造方法において、

熔融ガラスをパイプから流出してガラス成形体を成形し、前記ガラス成形体を分割して複数のガラス片を作製し、前記ガラス片を加熱、プレス成形して請求項3に記載のガラス母材を作製することを特徴とするガラス母材の製造方法。

## 【請求項5】

精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材の製造方法において、

30

熔融ガラスをパイプから流出してガラス成形体を成形し、前記ガラス成形体を分割して複数のガラス片を作製し、前記ガラス片を研削および／または研磨して請求項3に記載のガラス母材を作製することを特徴とするガラス母材の製造方法。

## 【請求項6】

請求項1または2に記載の光学ガラスからなる精密プレス成形用プリフォーム。

## 【請求項7】

体積が  $1.3 \text{ cm}^3$  以上である請求項6に記載の精密プレス成形用プリフォーム。

## 【請求項8】

光学ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームの製造方法において、

請求項4または5に記載の方法により作製したガラス母材の表面を研磨加工を含む工程で平滑化してプリフォームを作製することを特徴とする精密プレス成形用プリフォームの製造方法。

40

## 【請求項9】

光学ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームの製造方法において、

流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を分離し、前記ガラスが冷却する過程で請求項1または2に記載の光学ガラスからなるプリフォームに成形することを特徴とする精密プレス成形用プリフォームの製造方法。

## 【請求項10】

請求項1または2に記載の光学ガラスからなることを特徴とする光学素子。

## 【請求項11】

50

ガラス製のプリフォームを加熱し、プレス成形型で精密プレス成形する光学素子の製造方法において、

前記プリフォームを請求項 8 または 9 に記載の方法により作製することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 1 2】

プレス成形型にプリフォームを導入して、前記成形型とプリフォームと一緒に加熱し、精密プレス成形することを特徴とする請求項 1 1 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 1 3】

プレス成形型に加熱したプリフォームを導入して、精密プレス成形することを特徴とする請求項 1 1 に記載の光学素子の製造方法。

10

【請求項 1 4】

直径 12mm 以上のレンズを作製することを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は比較的低温で精密プレス成形可能な  $B_2O_3-La_2O_3$  系光学ガラスおよび前記ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームとその製法、ならびに前記ガラスからなる光学素子とその製法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

非球面レンズのレンズ面など光学素子の光学機能面をプレス成形型の成形面を精密に転写することにより、研削、研磨を施すことなく光学素子を高い生産性のもとに量産する方法としてガラスの精密プレス成形法（モールドオプティクス成形法とも言う。）が知られている。精密プレス成形用のガラス材料には、比較的低温で軟化する性質が求められている。アッペ数（ $v_d$ ）が 45 以下の高屈折率特性を有する精密プレス成形用ガラス材料としては、特許文献 1 および 2 に開示されている  $B_2O_3-La_2O_3$  系のガラスが知られている。

【0003】

【特許文献 1】特開 2002-362938 号公報

30

【特許文献 2】特開平 6-305769 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、従来の  $B_2O_3-La_2O_3$  系ガラスでは、十分高い屈折率と優れたガラス安定性を付与しようとする、ガラス転移温度が上昇してプレス成形温度が高くなるという問題があった。プレス成形温度が高くても適切なプレス成形型と離形膜を組み合わせれば、十分高い生産性のもとに光学素子を製造することができるが、型の成型面の高精度な加工など上記プレス成形型の使用には高いレベルの技術が必要とされる。

また、近年は光学系に対する高精度化、軽量・小型化の要求から、精密プレス成形法で、従来に比べてさらに成形の難易度が高い複雑な面形状の光学素子や大きな形状の光学素子の製造が行なう必要が出てきた。

40

そのためには、上記離形膜の損傷をより一層抑制すると共に、使用可能なプレス成形型と離形膜の選択肢を広げるといった観点からガラスの転移温度（ $T_g$ ）および屈伏点（ $T_s$ ）をなるべく低くすることが望まれている。

さらには、精密プレス成形用光学ガラスとしては良好な溶解性も必要である。

【0005】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、屈折率（ $n_d$ ）が 1.72 以上、アッペ数（ $v_d$ ）が 45 以下であり、良好な溶解性を有し、かつ比較的低い温度で精密プレス成形が可能な光学ガラスを提供することを第一の目的とする。

50

また、前記ガラスからなり精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材とその製法、ならびに前記ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームとその製法を提供することを第二の目的とする。

さらに、前記光学ガラスからなる光学素子およびその製法を提供することを第三の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は上記課題を解決するための手段として、

(請求項1)

屈折率 ( $n_d$ ) が 1.72 以上、アッペ数 ( $v_d$ ) が 45 以下である光学ガラスにおいて、

重量%表示で、

$B_2O_3$  16 ~ 27 %、

$SiO_2$  0 % 超かつ 7.5 % 以下、

$La_2O_3$  10 ~ 45 %、

$ZnO$  10 % 超かつ 35 % 以下、

$WO_3$  4 ~ 28 %

(ただし、 $ZnO$  含有量に対する  $WO_3$  含有量の割合  $WO_3 / ZnO$  が 0.37 超)、

$Li_2O$  0 % 超かつ 5 % 以下、

$TiO_2$  0 ~ 6 %、

$Nb_2O_5$  0 ~ 8.5 %、

$Ta_2O_5$  0 ~ 10 %、

$ZrO_2$  0 ~ 6 %、

を含み、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 560 °C 以下であることを特徴とする光学ガラス。

(請求項2)

精密プレス成形用のガラス素材に供することを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス

(請求項3)

精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材において、

請求項1または2に記載の光学ガラスからなることを特徴とするガラス母材。

(請求項4)

精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材の製造方法において、

熔融ガラスをパイプから流出してガラス成形体を成形し、前記ガラス成形体を分割して複数のガラス片を作製し、前記ガラス片を加熱、プレス成形して請求項3に記載のガラス母材を作製することを特徴とするガラス母材の製造方法。

(請求項5)

精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材の製造方法において、

熔融ガラスをパイプから流出してガラス成形体を成形し、前記ガラス成形体を分割して複数のガラス片を作製し、前記ガラス片を研削および/または研磨して請求項3に記載のガラス母材を作製することを特徴とするガラス母材の製造方法。

(請求項6)

請求項1または2に記載の光学ガラスからなる精密プレス成形用プリフォーム。

(請求項7) 体積が  $1.3 \text{ cm}^3$  以上である請求項6に記載の精密プレス成形用プリフォーム。

(請求項8)

光学ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームの製造方法において、

請求項4または5に記載の方法により作製したガラス母材の表面を研磨加工を含む工程で平滑化してプリフォームを作製することを特徴とする精密プレス成形用プリフォームの製造方法。

(請求項9)

10

20

30

40

50

光学ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームの製造方法において、  
 流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を分離し、前記ガラスが冷却する過程で請求項 1  
 または 2 に記載の光学ガラスからなるプリフォームに成形することを特徴とする精密プレ  
 ス成形用プリフォームの製造方法。

(請求項 10)

請求項 1 または 2 に記載の光学ガラスからなることを特徴とする光学素子。

(請求項 11)

ガラス製のプリフォームを加熱し、プレス成形型で精密プレス成形する光学素子の製造  
 方法において、

前記プリフォームを請求項 8 または 9 に記載の方法により作製することを特徴とする光  
 学素子の製造方法。 10

(請求項 12)

プレス成形型にプリフォームを導入して、前記成形型とプリフォームを一緒に加熱し、  
 精密プレス成形することを特徴とする請求項 11 に記載の光学素子の製造方法。

(請求項 13)

プレス成形型に加熱したプリフォームを導入して、精密プレス成形することを特徴とす  
 る請求項 11 に記載の光学素子の製造方法。

(請求項 14)

直径 12mm 以上のレンズを作製することを特徴とする請求項 11～13 のいずれか 1 項に  
 記載の光学素子の製造方法。 20

を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.72 以上、アッペ数 ( $v_d$ ) が 45 以下であり、  
 比較的低い温度で精密プレス成形が可能な光学ガラスを提供することができる。

また、前記ガラスからなり精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材  
 とその製法、ならびに前記ガラスからなる精密プレス成形用プリフォームとその製法を提  
 供することもできる。

さらに、前記光学ガラスからなる光学素子およびその製法を提供することができる。

その結果、上記光学特性を有するガラスからなる光学素子を、高い生産性のもとに量産  
 することができるとともに、精密プレス成形に使用するプレス成形型に関する制限が緩和  
 され、プレス成形型の寿命を延ばすこともできる。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

[光学ガラス]

本発明の光学ガラスは、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.72 以上、アッペ数 ( $v_d$ ) が 45 以下  
 である光学ガラスにおいて、重量%表示で、

$B_2O_3$  16～27%、

$SiO_2$  0%超かつ 7.5%以下、

$La_2O_3$  10～45%、 40

$ZnO$  10%超かつ 35%以下、

$WO_3$  4～28%

(ただし、 $ZnO$  含有量に対する  $WO_3$  含有量の割合  $WO_3 / ZnO$  が 0.37 超)、

$Li_2O$  0%超かつ 5%以下、

$TiO_2$  0～6%、

$Nb_2O_5$  0～8.5%、

$Ta_2O_5$  0～10%、

$ZrO_2$  0～6%、

を含み、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 560℃以下であることを特徴とするものである。

以下、特記しない限り、ガラス成分の含有量を重量%にて表示する。 50

## 【0009】

上記諸特性を満たす範囲において、

Na<sub>2</sub>O            0～5%、  
K<sub>2</sub>O            0～5%、  
MgO            0～5%、  
CaO            0～5%、  
BaO            0～5%、  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>           0～10%、  
Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>          0～10%、

を任意成分として導入することができる。

10

## 【0010】

上記成分においてガラス転移温度の低下に効果的な成分は、ZnO、WO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>Oであるが、中でもWO<sub>3</sub>は屈折率を高める効果もあるため、WO<sub>3</sub>を積極的に導入することにより、高い屈折率を保ちながらガラス転移温度のより一層の低下を実現したのが本発明の光学ガラスである。さらに上記成分のバランスを調整することにより優れたガラス安定性も実現している。

## 【0011】

以下、上記組成範囲の限定理由について詳細に説明する。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は必須成分であり、ガラスのネットワーク形成成分である。含有量が少な過ぎるとガラスの安定性が低下し、過剰の導入により屈折率が低下するため、その含有量を16～27%とする。好ましい範囲は17～26%である。

20

## 【0012】

SiO<sub>2</sub>も必須成分であり、導入しないとガラス安定性が低下する。しかし、過剰の導入により屈折率が低下するとともに、ガラス転移温度が上昇し、さらには溶解性が悪化してしまうため、その含有量を0%超かつ7.5%以下とする。好ましい範囲は1～6%、より好ましい範囲は1～5.5%である。

## 【0013】

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は本発明の光学恒数を実現する上で必須の成分であるが、過剰の導入により液相温度が高くなり、成形が困難になるため、その含有量を10～45%とする。好ましい範囲は15～40%、より好ましい範囲は17～38%である。

30

## 【0014】

ZnOはガラス転移温度を低下させる上から必須の成分であるが、過剰の導入によりガラス化するのが困難になるため、その含有量を10%超かつ35%以下とする。好ましい範囲は11～35%、より好ましい範囲は12～32%である。

## 【0015】

WO<sub>3</sub>は必須成分であり、屈折率を高めるとともにガラス転移温度を低下させる働きを有するが、過剰の導入によりガラス耐失透性が悪化するとともにガラスの着色傾向が強まるため、その含有量を4～28%とする。好ましい範囲は10%超かつ25%以下、より好ましい範囲は10.5～25%である。

ただし、屈折率を高め、ガラス転移温度を低下させるため、ZnO含有量に対するWO<sub>3</sub>含有量の割合WO<sub>3</sub>/ZnO（重量比）を0.37超とする。前記割合の好ましい範囲は0.4以上である。

40

## 【0016】

Li<sub>2</sub>Oはガラス転移温度を低下させるための必須成分であるが、過剰の導入によりガラスの耐失透性が低下し、液相温度も上昇するため、その含有量を0%超かつ5%以下とする。好ましい範囲は0.5～4%である。

## 【0017】

以上が本発明の光学ガラスにおける必須成分である。次に任意成分について説明する。

TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は所望の光学恒数を得るための導入する任意成分である。しかし、過剰の導入によりガラス転移温度の低下が妨げられるため、TiO<sub>2</sub>の含有量を0～6

50

%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の含有量を0～8.5%とする。 $\text{TiO}_2$ の好ましい範囲は0.5～4%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の好ましい範囲は0～8%、より好ましい範囲は1～8%である。

【0018】

$\text{Ta}_2\text{O}_5$ はガラスの安定性向上ならびに屈折率を高める上から導入可能な任意成分であるが、過剰の導入により液相温度が上昇する。また高価な原料であるため過剰の導入はコスト面からも好ましくない。したがって、その含有量を0～10%とする。好ましい範囲は1～8%である。

【0019】

$\text{ZrO}_2$ はガラスの安定性向上のため導入可能な任意成分であるが、過剰の導入によりガラス転移温度の低下が妨げられるため、その含有量を0～6%とする。好ましい範囲は1～5%である。 10

【0020】

上記成分に加えて清澄剤を添加することができる。清澄剤として、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ など公知のものを合計量で0～1%、好ましくは0～0.5%外割りで添加することができる。しかし、 $\text{As}_2\text{O}_3$ は環境影響上使用しないことが望ましいため、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を使用することが望ましい。

上記目的を達成する上から、上記成分の合計量を95%以上にすることが好ましく、98%以上にすることがより好ましく、100%にすることがさらに好ましい。

【0021】

さらに発明の目的を損なわない範囲で以下の成分を導入することもできる。 20

$\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ はガラス転移温度を低下させるとともに光学恒数を調整する働きをするが、導入量を増加しても屈折率が低下し所望の光学的特性が得られなくなるとともに、ガラスの安定性が低下するため、それぞれ0～5%の導入とする。

【0022】

$\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ は光学恒数の調整のために少量導入することができるが、過剰の導入によりガラス転移温度を低下させる成分の導入が制限されるため、それぞれの導入量を0～5%とする。

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ も光学恒数の調整のため、それぞれ0～10%導入することができる。

【0023】

上記組成により、ガラス転移温度( $T_g$ )を560℃以下にすることができ、プレス成形型に求められる耐熱性の制限を大幅に緩和することができる。なお、本発明の光学ガラスのガラス転移温度( $T_g$ )の好ましい範囲は550℃以下である。ガラス転移温度の下限については特に制限はないが、450℃以上を目安にすればよい。

このようにガラス転移温度が低いので、上記ガラスは精密プレス成形用のガラス素材として好適である。

また本発明の屈折率( $n_d$ )の好ましい範囲は1.72～1.86、アッペ数( $v_d$ )の好ましい範囲は30～45である。

なお本発明の光学ガラスは常法により、ガラス原料を加熱、熔融、清澄、均質化して得られた熔融ガラスを成形することにより作製することができる。 40

【0024】

〔精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材とその製造方法〕

本発明の精密プレス成形用プリフォームを作製するためのガラス母材は、上記光学ガラスからなることを特徴とする。ガラス母材は、表面を研磨加工を含む工程により平滑化して精密プレス成形用プリフォーム（以下、プリフォームという。）にする。プリフォームには高い重量精度が求められるため、ガラス母材の重量精度も高く作ることが望ましい。

上記ガラス母材の製造方法は大別して2つの方法がある。第一の方法は、熔融ガラスをパイプから流出してガラス成形体を成形し、前記ガラス成形体を分割して複数のガラス片を作製し、前記ガラス片を加熱、プレス成形してガラス母材を作製する方法である。前記ガラス成形体の分割は、切断や割断などの方法を利用することができる。前記プレス成形 50

はガラス片の表面に粉末状の離型剤を塗布し、大気中で行うことができる。

【0025】

第二の方法は、熔融ガラスをパイプから流出してガラス成形体を成形し、前記ガラス成形体を分割して複数のガラス片を作製し、前記ガラス片を研削および／または研磨してガラス母材を作製する方法である。

これらの方法は、熔融ガラスから直接プリフォームを成形する方法（熱間成形法という。）と比べ、多数の工程が必要であり、加工屑が発生するという問題があるが、熱間成形法の場合よりも成形時のガラスの粘性、温度に関する制限が緩和される。そのため、ガラス転移温度のさらなる低下が可能になる。

【0026】

なお、上記ガラス成形体は切断、割断、研削、研磨等の機械加工を行う前に残留歪を低減するためにアニールを行うことが望ましい。

〔精密プレス成形用プリフォームとその製造方法〕

本発明のプリフォームは、上記光学ガラスからなることを特徴とする。プリフォームの重量精度は目的の重量を基準にして重量公差が±2%以内であることが好ましく、±1%以内であることがより好ましい。プリフォームは光学的にも均質な内部品質を有するとともに、平滑で傷や変質などのない高い表面品質も有する。

【0027】

このようなプリフォームの製造方法は、大別して2つある。第一の方法は上記ガラス母材の表面を、研磨加工を含む工程で平滑化してプリフォームを作製するものであり、第二の方法は、熱間成形法と呼ばれるものであり、流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を分離し、前記ガラスが冷却する過程で光学ガラスからなるプリフォームに成形するものである。熱間成形法では、熔融ガラス塊の重量精度を高めることが重要であり、そのため、パイプから流出する熔融ガラスの流出速度を一定にし、一定の時間間隔（周期）で熔融ガラス塊を分離する。分離の方法としては、パイプの流出口からガラスを滴下する方法、流出する熔融ガラスの下端を支持体で受けて熔融ガラス流の途中にくびれを生じさせ、ガラスの表面張力によりくびれ部から下側のガラスを分離する方法などがある。この方法では、所定のタイミングで支持体を取り除いたり、支持力を弱めることにより、ガラスを分離することもできる。いずれも方法も切断刃を使用せずにガラスを分離するので、プリフォームに切断痕が生じるのを防止することができる。

【0028】

分離した熔融ガラス塊は金型上で上向きの風圧を加えることにより浮上させながらプリフォームに成形する。ガラスの温度がガラス転移温度近傍またはそれよりも低温にまで低下した後、金型からプリフォームを取り出して徐冷する。このようにして熔融ガラスから直接プリフォームを生産することができる。

比較的大型の光学素子を精密プレス成形する場合、成形面の面積が大きいためにプレス時に加えなければならない力は大きくなる。上記プリフォームは転移温度が560℃以下と低いため、従来のプレス成形温度において従来のガラスよりも低い粘性を示す。したがって、プレス圧力を比較的低くしてもガラスが型キャビティー内に十分広がり高精度の光学素子を容易に得ることができる。

【0029】

以上の観点から本発明のプリフォームは比較的大型の光学素子を成形するものとして適しており、その体積が1.3 cm<sup>3</sup>以上であることが望ましい。本発明のプリフォームによれば、溶解性に優れた光学ガラスからプリフォームを作るため、大型で脈理のない光学的に均質なプリフォームを実現することができる。

【0030】

体積が1.3 cm<sup>3</sup>以上のプリフォームの製造には、上記第一、第二の2つの方法を適用すればよいが、生産性の面から熔融ガラスを流出して1個ずつプリフォームを作る第二の方法よりも第一の方法のほうが有利になり、特に体積が3.5 cm<sup>3</sup>以上になると第二の方法によるプリフォームの製造が難しくなるため、第一の方法によりプリフォームを製

10

20

30

40

50



造することが好ましくなる。

プリフォームの形状は目的とする光学素子を成形しやすい形状にすればよいが、レンズなどの回転体を成形する場合は、球状、回転対称軸を1本備えた回転体などの形状にすることが好ましい。

#### 【0031】

##### 〔光学素子とその製造方法〕

本発明の光学素子は上記光学ガラスからなることを特徴とする。

また、本発明の光学素子の製造方法は、上記方法により作製したプリフォームを加熱し、プレス成形型で精密プレス成形することを特徴とする。

このような光学素子としては、球面レンズや非球面レンズ、マイクロレンズ、レンズアレイ、回折格子付きレンズなどの各種レンズ、回折格子、プリズムなどがある。また光学素子表面には必要に応じて反射防止膜などの多層膜を設けてもよい。

上記光学素子の製造方法には2つの態様がある。第一の態様はプレス成形型にプリフォームを導入して、前記成形型とプリフォームを一緒に加熱し、精密プレス成形するものであり、第二の態様はプレス成形型に加熱したプリフォームを導入して、精密プレス成形するものである。

いずれの方法においてもガラス転移温度が560℃以下の光学ガラス用プリフォームを使用するので、プレス成形温度を低く設定することができる。そのため、プレス成形型の寿命を延ばすことができるとともに、炭化タングステンなどの超硬材料からなる型材を使用したプレス成形型や、成形面に貴金属あるいは貴金属合金製の離型膜を有するプレス成形型を使用することもでき、使用するプレス成形型の制限が緩和される。

なお、プリフォームの加熱工程、精密プレス成形条件、精密プレス成形品の徐冷工程等については公知の方法、条件を適用すればよい。

本発明の光学素子は屈折率( $n_d$ )が1.72以上の精密プレス成形性に優れたガラスからなるため直径が12mm以上の中口径から大口径のレンズに好適である。

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### (実施例1～31)

表1～4に示すガラス組成になるように、原料としてそれぞれ相当する酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物など、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などを用いて250～300g秤量し、十分に混合して調合バッチと成し、これを白金るつぼに入れ、1200～1250℃に保持した電気炉中において、熔解、清澄後攪拌し、均質化してから熔融ガラスを40×70×15mmのカーボン製の金型に流した。そして、ガラスの転移温度まで放冷してから直ちにアニール炉に入れ、ガラスの転移温度範囲で約1時間アニールした後、炉内で室温まで放冷し表1に示したNo. 1～31の31種類の光学ガラスを得、実施例1～31の光学ガラスとした。得られた各光学ガラス中には顕微鏡で観察できる結晶は析出していなかった。また、各ガラスとも熔解性が優れているため、各ガラス中には原料のとけ残りや脈理などの欠陥も認められなかった。

#### 【0033】

なお、光学ガラスの特性は、以下に示す方法により測定した。その結果を表1～4に示す。

##### (1) 屈折率( $n_d$ )及びアッペ数( $v_d$ )

転移温度( $T_g$ )－屈伏点( $T_s$ )間の温度で保持した光学ガラスを、降温速度を－30℃/時間にして得られた光学ガラスについて測定した。

##### (2) 転移温度( $T_g$ )及び屈伏点( $T_s$ )

理学電機株式会社の熱機械分析装置TMA8310により昇温速度を4℃/分として測定した。

10

20

30

40

50

## 【0034】

(比較例1～3)

本比較例1、2は特許文献1の実施例19、22に相当し、本比較例3は特許文献2の実施例に相当するものであり、得られた光学ガラスの特性を表4に示す。特許文献1に相当する比較例1、2のガラスは屈折率、アッペ数は本発明の実施例と同じ範囲にありながらも、ZnO含有量に対するWO<sub>3</sub>含有量の割合WO<sub>3</sub>/ZnOが0.37以下であることから、表4に示すようにガラス転移温度が560℃を超えており、このガラスを素材として精密プレス成形によりレンズなどの光学製品を作製したところ、表面にくもり、白濁が発生し、光学製品としては不適當であった。

また特許文献2に相当する比較例3のガラスはSiO<sub>2</sub>含有量が多いため、本発明の実施例と同様に熔解したときに未熔解物がガラス中に残存しており、光学ガラスとしては不適當な品質であった。

## 【0035】

【表 1】

表 1

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	3.5	3.5	2.5	3.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.0	18.5	20.5	18.0	23.0	19.0	27.0	17.0	17.5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—
	Li <sub>2</sub> O	4.0	3.0	1.5	3.5	2.0	2.0	0.5	3.0	3.5
	Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—
	BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	22.5	23.0	10.5	23.5	14.0	30.0	20.0	19.5	22.0
	TiO <sub>2</sub>	2.0	2.5	1.0	1.0	2.5	1.0	—	2.0	2.0
	ZrO <sub>2</sub>	3.5	3.5	3.0	5.0	3.5	3.5	—	3.5	3.5
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.0	28.0	41.0	27.0	30.5	20.0	19.0	22.5	18.0
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.5	5.5	3.0	6.0	6.5	6.5	2.0	5.5	5.5
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.0	3.0	5.0	0.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0
	WO <sub>3</sub>	12.0	9.0	12.0	12.5	13.0	13.0	16.5	21.0	21.5
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重量比	WO <sub>3</sub> /ZnO	0.53	0.39	1.14	0.53	0.93	0.43	0.83	1.08	0.98
物性	nd	1.8154	1.8171	1.8071	1.8114	1.8149	1.8099	1.7534	1.8274	1.8186
	v d	37.0	37.1	41.6	37.7	37.0	36.7	44.5	34.7	34.6
	T <sub>g</sub>	490	494	550	481	541	506	530	492	487
	T <sub>s</sub>	532	537	595	519	587	543	573	535	527

【表 2】

表 2

		実施例								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	3.0	3.0	3.5	3.0	1.5	1.5	3.5	3.0	3.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0	20.5	18.0	21.5	16.5	20.0	18.5	20.0	20.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Li <sub>2</sub> O	1.5	2.0	3.5	2.0	3.0	2.0	3.0	2.0	2.0
	Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BaO	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—
	ZnO	27.0	21.0	20.5	19.5	19.0	20.5	20.0	20.5	24.5
	TiO <sub>2</sub>	—	2.0	5.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
	ZrO <sub>2</sub>	2.0	3.5	3.5	3.5	3.0	3.0	3.5	3.5	1.5
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	29.0	19.0	26.5	21.0	32.5	27.0	28.5	28.5
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	5.5	7.5	7.0	5.0	5.5	6.5	2.5	2.0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.0	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	1.5	3.0	3.0
	WO <sub>3</sub>	14.5	10.5	16.0	13.0	26.0	10.0	10.5	15.0	15.0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重量比	WO <sub>3</sub> /ZnO	0.54	0.50	0.78	0.67	1.37	0.49	0.53	0.73	0.61
物性	nd	1.7910	1.8140	1.8394	1.8143	1.8468	1.8334	1.8114	1.8132	1.7872
	v d	40.6	37.2	32.5	36.8	32.5	36.9	37.4	37.4	41.1
	Tg	524	522	508	526	484	522	510	522	506
	Ts	567	565	545	567	523	564	551	566	547

【 0 0 3 7 】

【表 3】

表 3

		実施例								
		19	20	21	22	23	24	25	26	27
ガラス 組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.5	6.0	3.0	3.0	3.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.7	20.5	20.0	20.5	22.0	19.5	20.5	18.5	20.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Li <sub>2</sub> O	2.0	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
	Na <sub>2</sub> O	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	20.5	19.0	23.0	22.0	22.0	24.5	22.4	25.5	23.0
	TiO <sub>2</sub>	0.5	2.5	2.0	2.5	2.5	0.5	2.0	—	0.5
	ZrO <sub>2</sub>	3.2	3.5	3.5	—	3.5	1.5	3.5	3.5	3.5
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	7.0	—
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.0	29.0	28.0	28.0	25.0	26.5	26.5	23.5	28.0
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	1.0	5.5	—	2.0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.0	3.0	3.0	6.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.0
	WO <sub>3</sub>	14.5	10.5	10.5	10.5	11.0	15.5	11.5	14.0	15.0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重量比	WO <sub>3</sub> /ZnO	0.71	0.55	0.46	0.48	0.50	0.63	0.51	0.55	0.65
物性	nd	1.8033	1.8112	1.8203	1.8123	1.8035	1.7669	1.8158	1.8023	1.7911
	v d	38.8	37.1	37.1	37.2	37.4	42.0	36.9	40.2	40.7
	Tg	521	517	528	518	523	512	522	522	511
	Ts	563	558	572	560	567	554	565	563	553

【表 4】

表 4

		実施例				比較例		
		28	29	30	31	1	2	3
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	3.5	5.0	6.5	1.5	7.0	5.5	10.0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.5	19.0	23.0	19.0	21.0	21.0	18.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
	Li <sub>2</sub> O	1.5	2.0	2.0	1.5	1.0	0.6	3.5
	Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—
	K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	2.5	—	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	—	—	—	—	—
	BaO	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	19.0	24.0	26.0	26.0	19.0	18.9	9.0
	TiO <sub>2</sub>	2.0	0.5	0.5	0.2	3.5	—	—
	ZrO <sub>2</sub>	3.0	2.0	2.0	1.6	1.5	2.0	7.0
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	4.5	—	—	10.0
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	9.0	0.5	—	—
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.0	28.5	19.0	19.5	27.0	40.0	28.0
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.5	1.0	1.0	0.0	8.0	4.0	5.0
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.0	3.0	3.5	4.0	5.0	3.0	5.5
	WO <sub>3</sub>	10.5	15.0	16.5	13.0	6.0	5.0	4.0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0.2	0.5	—	—
	Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重量比	WO <sub>3</sub> /ZnO	0.55	0.63	0.63	0.50	0.32	0.26	0.44
物性	nd	1.8174	1.7762	1.7406	1.8025	1.812	1.798	1.7827
	v d	37.5	41.8	42.3	40.6	36.7	42.5	41.4
	Tg	552	510	512	523	575	567	538
	Ts	595	550	554	565	614	612	

## (実施例 3 2)

次に清澄、均質化された熔融ガラスを白金合金製のパイプから底部が平坦で一方の側面が開口した鋳型に一定流量で流し込み、鋳型の開口部から平板状に成形されたガラスを一定の速度で引き出して実施例 1 の光学ガラスからなる一定の幅と厚みを備えたガラス板を製造した。

次に上記ガラス板をアニールし、所定の寸法に切断してカットピースと呼ばれる六面体のガラス片を複数個作製し、これらカットピースをバレル研磨して目的重量にしてから、

10

20

30

40

50

大気中で加熱、軟化して金型を用いてプレス成形してプリフォーム用のガラス母材を得た。上記目的重量は、プリフォームの重量にガラス母材の研磨しろに相当するガラスの重量を加えたものとすればよい。また金型の成形面の形状は目的とするプリフォームの形状に近似する形状とすればよい。

#### 【0039】

次にガラス母材の全表面に研磨加工を施して実施例1の光学ガラスからなる精密プレス成形用のプリフォームを作製した。これらのプリフォームの体積は $2.0\text{ cm}^3$ 、重量公差は目的とする重量を基準として $\pm 1\%$ 以内であった。

実施例2～31の各ガラスについても、同様にして体積 $2.0\text{ cm}^3$ 、目的とする重量を基準とした重量公差が $\pm 1\%$ 以内のプリフォームを作製した。

10

#### 【0040】

なお、プリフォーム表面には必要に応じて精密プレス成形時に成形型との融着を防止し、ガラスが型内に広がりやすくするための膜を形成することもできる。そのような膜としては炭素含有膜、自己組織化膜などを例示できる。炭素含有膜としては水素化カーボン膜、炭素膜などが望ましい。

#### 【0041】

##### (実施例33)

次に清澄、均質化した熔融ガラスを白金合金製パイプから一定流速で連続して流下し、プリフォーム成形型で熔融ガラス流の先端を受け、所定重量の熔融ガラス塊が前記先端から分離するタイミングで成形型を急降下し、熔融ガラス塊を分離した。分離したガラス塊を上記成形型上で浮上させながら実施例1の光学ガラスからなる球状のプリフォームに成形した。得られたプリフォームの体積は $2.0\text{ cm}^3$ 、重量公差は $\pm 1\%$ 以内であった。

20

なお、上記各実施例では球状のプリフォームを成形したが、球を扁平にした形状（球の中心を通る軸を一つ定め、前記軸方向に寸法を縮めた形状）のプリフォームを作製することもできる。

このようにして作製されたプリフォームの表面全体は熔融ガラスが固化することにより形成されたものであり、自由表面であった。また表面、内部に脈理、失透、割れ、泡などの欠陥は認められなかった。

実施例2～31の各ガラスについても、同様にして体積 $2.0\text{ cm}^3$ 、目的とする重量を基準とした重量公差が $\pm 1\%$ 以内のプリフォームを作製した。

30

なお、プリフォーム表面には必要に応じて精密プレス成形時に成形型との融着を防止し、ガラスが型内に広がりやすくするための膜を形成することもできる。そのような膜としては炭素含有膜、自己組織化膜などを例示できる。炭素含有膜としては水素化カーボン膜、炭素膜などが望ましい。

#### 【0042】

##### (実施例34)

次に、実施例32、33で得られた各プリフォームを使用して光学素子を精密プレス成形した。

プリフォームを構成するガラスの粘度が $10^9 \sim 10^{11}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ の粘度を示す温度にまでプリフォームを成形面に白金合金膜が設けられたWC製のプレス成形型とともに加熱し、窒素雰囲気中においてプレス成形型を用いてプリフォームを精密プレス成形した。得られた精密プレス成形品をアニールして直径 $15\text{ mm}$ の非球面レンズを得た。得られたレンズの屈折率( $n_d$ )ならびにアッベ数( $v_d$ )は上記プリフォームを形成する光学ガラスにおける値と一致する。なお、光学特性を精密に所望の値に合わせ込むため、光学素子のアニール条件、例えばアニール速度等を適宜調整してもよい。なお、プレス時間、プレス圧力などのプレス条件は成形品の形状、寸法に合わせて周知の範囲で適宜設定すればよい。

40

このような方法により、プレス成形型の形状、プリフォームの重量を適宜定め、球面レンズ、マイクロレンズ、レンズアレイ、回折格子付きレンズなどの各種のレンズ、回折格子、プリズム、レンズ付きプリズム、ポリゴンミラーなどの光学素子を作製した。なお、

50

非球面レンズ、球面レンズとしては、両凸形状、両凹形状、平凸形状、平凹形状、凸メニスカス形状、凹メニスカス形状のものを含む各種形状のレンズを作ることができる。得られた光学素子の形状精度は十分高いものであり、内部および表面には欠陥が認められなかった。

なお、本実施例では白金合金離型膜を成形面に備えたWC製プレス成形型を使用した。炭素離型膜を成形面に備えたSiC製プレス成形型を用いても同様の成形が可能である。

#### 【0043】

##### (実施例35)

次に、実施例32、33で得られた各プリフォームを用い、プリフォームを構成するガラスの粘度が $10^9 \sim 10^{11}$  dPa・sの粘度を示す温度にまでプリフォームを予熱し、プリフォームの温度よりも低い温度に予熱された成形面に白金合金離型膜が設けられたWC製のプレス成形型に予熱したプリフォームを導入して、窒素雰囲気中においてプレス成形型を用いてプリフォームを精密プレス成形した。なお、プレス時間、プレス圧力などのプレス条件は成形品の形状、寸法に合わせて周知の範囲で適宜設定すればよい。得られた精密プレス成形品をアニールして直径15mmの非球面レンズを得た。得られたレンズの屈折率( $n_d$ )ならびにアッペ数( $v_d$ )は上記プリフォームを形成する光学ガラスにおける値と一致する。なお、光学特性を精密に所望の値に合わせ込むため、光学素子のアニール条件、例えばアニール速度等を適宜調整してもよい。

#### 【0044】

このような方法により、プレス成形型の形状、プリフォームの重量を適宜定め、球面レンズ、マイクロレンズ、レンズアレイ、回折格子付きレンズなどの各種のレンズ、回折格子、プリズム、レンズ付きプリズム、ポリゴンミラーなどの光学素子を作製した。なお、非球面レンズ、球面レンズとしては、両凸形状、両凹形状、平凸形状、平凹形状、凸メニスカス形状、凹メニスカス形状のものを含む各種形状のレンズを作ることができる。得られた光学素子の形状精度は十分高いものであり、内部および表面には欠陥が認められなかった。

#### 【0045】

なお、本実施例では白金合金離型膜を成形面に備えたWC製プレス成形型を使用した。炭素離型膜を成形面に備えたSiC製プレス成形型を用いても同様の成形が可能である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0046】

本発明によれば、所望の屈折率とアッペ数を有するとともに、良好な溶解性を有し、かつ比較的低い温度で精密プレス成形が可能な光学ガラスが得られ、該光学ガラスを用いることにより光学素子を高い生産性のもとに量産することができる。



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA04 BB08 DA01 DA02 DA03 DB01 DC04 DD01 DE04 DE05  
DF01 EA01 EA02 EA03 EA10 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01  
EG01 FA01 FB01 FB02 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01  
FF01 FG01 FG02 FG03 FH01 FH02 FH03 FJ01 FK04 FK05  
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05  
HH07 HH08 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03  
JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02 NN01  
NN02 NN32